

## ENT COOPERATION TRE

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 11 September 2000 (11.09.00)	To:  Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
--	--

in its capacity as elected Office

International application No. PCT/DE00/00329	Applicant's or agent's file reference WO 1583 Px
---	---

International filing date (day/month/year) 03 February 2000 (03.02.00)	Priority date (day/month/year) 15 February 1999 (15.02.99)
---	---

## Applicant

VORTKORT, Jörg et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
10 July 2000 (10.07.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  R. Forax
---	------------------------------------

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

DE0000329

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation  
09/9136/3

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference <b>WO 1583 Px</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. <b>PCT/DE00/00329</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>03 February 2000 (03.02.00)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>15 February 1999 (15.02.99)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C08L 23/16</b>		
Applicant <b>PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 10 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

RECEIVED  
FEB 13 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand <b>10 July 2000 (10.07.00)</b>	Date of completion of this report <b>14 May 2001 (14.05.2001)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- the international application as originally filed  
 the description:

pages \_\_\_\_\_ 1, 2, 6-12 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ 3, 3a, 4, 5 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 23 February 2001 (23.02.2001)

- the claims:

pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ 1-18 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 23 February 2001 (23.02.2001)

- the drawings:

pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

- the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).  
 the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).  
 the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- contained in the international application in written form.  
 filed together with the international application in computer readable form.  
 furnished subsequently to this Authority in written form.  
 furnished subsequently to this Authority in computer readable form.  
 The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.  
 The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4.  The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages \_\_\_\_\_  
 the claims, Nos. \_\_\_\_\_  
 the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/DE 00/00329**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Thermoplastic compositions ("vulcanizates") consisting of the four components (A) to (D) as indicated in supplemented Claim 1 are not described in the prior art, including D1 (EP-A-0 092 318; see claims and examples) and are therefore novel (PCT Article 33(2)).

These new compositions are economical (they can be produced without greater process-related outlays), present little tendency to discolouration at weathering and have improved mechanical properties (see data in Table 2 on page 12).

The cited documents neither alone nor in combination in any way indicate how the known products could be modified in an obvious way in order to arrive at the advantageous properties of the new compositions.

The subject matter of the application therefore also involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (USP 142)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>WO 1583 Px</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 00329</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/02/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/02/1999</b>
Anmelder <b>PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**

- wie vom Anmelder vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPS)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/DE 00/00329

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08L23/16 C08L91/00 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 26 October 1983 (1983-10-26) abstract; claims 1-17 page 2, line 34,35 page 4, line 32-34 page 6, line 1,2,20 page 7, line 10 page 9, line 15,18-20 page 10, line 17-31 ----	1-7, 9
Y	EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1 April 1987 (1987-04-01) abstract; claims 1-7 page 2, line 23,24,29 page 3, line 7,8 page 1, line 27,28 page 3, line 13-18 ----	1-9
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 June 2000

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 00/00329
---

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2 October 1996 (1996-10-02) abstract; claims 1-28 page 5, line 45-59 page 8, line 50-60 ----	1-9
Y	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1 July 1998 (1998-07-01) page 5, line 49-54 abstract; claims 1-21 ----	10-20
Y	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24 January 1995 (1995-01-24) abstract; claims 1-24 -----	10-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No PCT/DE 00/00329	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0092318 A	26-10-1983	US 4774277 A		27-09-1988
		CA 1193379 A		10-09-1985
		DE 3379333 D		13-04-1989
		ES 520996 D		01-05-1985
		ES 8504881 A		16-07-1985
		JP 7100748 B		01-11-1995
		JP 58176230 A		15-10-1983
EP 0216193 A	01-04-1987	DE 3532357 A		19-03-1987
		AT 44543 T		15-07-1989
		CA 1269780 A		29-05-1990
		DE 3664333 D		17-08-1989
		ES 2002313 A		01-08-1988
		JP 8032808 B		29-03-1996
		JP 62062847 A		19-03-1987
		US 4745149 A		17-05-1988
EP 0735091 A	02-10-1996	JP 8269259 A		15-10-1996
		DE 69605704 D		27-01-2000
		DE 69605704 T		08-06-2000
EP 0850991 A	01-07-1998	AU 717035 B		16-03-2000
		AU 4930297 A		02-07-1998
		BR 9706475 A		18-05-1999
		CA 2223190 A		30-06-1998
		JP 10195253 A		28-07-1998
		US 5952425 A		14-09-1999
US 5384366 A	24-01-1995	IT 1255235 B		20-10-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 00/00329

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08L23/16 C08L91/00 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
**IPK 7 C08L**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 26. Oktober 1983 (1983-10-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 Seite 2, Zeile 34,35 Seite 4, Zeile 32-34 Seite 6, Zeile 1,2,20 Seite 7, Zeile 10 Seite 9, Zeile 15,18-20 Seite 10, Zeile 17-31 --- EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1. April 1987 (1987-04-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 Seite 2, Zeile 23,24,29 Seite 3, Zeile 7,8 Seite 1, Zeile 27,28 Seite 3, Zeile 13-18 --- -/-	1-7,9
Y		1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
---	---

26. Juni 2000

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans , K

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 00/00329

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Zusammenfassung; Ansprüche 1-28 Seite 5, Zeile 45-59 Seite 8, Zeile 50-60 ----	1-9
Y	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 5, Zeile 49-54 Zusammenfassung; Ansprüche 1-21 ----	10-20
Y	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-24 -----	10-20

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Inf on patent family members

International Application No

/DE 00/00329

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0092318	A	26-10-1983		US 4774277 A CA 1193379 A DE 3379333 D ES 520996 D ES 8504881 A JP 7100748 B JP 58176230 A		27-09-1988 10-09-1985 13-04-1989 01-05-1985 16-07-1985 01-11-1995 15-10-1983
EP 0216193	A	01-04-1987		DE 3532357 A AT 44543 T CA 1269780 A DE 3664333 D ES 2002313 A JP 8032808 B JP 62062847 A US 4745149 A		19-03-1987 15-07-1989 29-05-1990 17-08-1989 01-08-1988 29-03-1996 19-03-1987 17-05-1988
EP 0735091	A	02-10-1996		JP 8269259 A DE 69605704 D DE 69605704 T		15-10-1996 27-01-2000 08-06-2000
EP 0850991	A	01-07-1998		AU 717035 B AU 4930297 A BR 9706475 A CA 2223190 A JP 10195253 A US 5952425 A		16-03-2000 02-07-1998 18-05-1999 30-06-1998 28-07-1998 14-09-1999
US 5384366	A	24-01-1995		IT 1255235 B		20-10-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

REC'D 15 FEB 2001

WIPO

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>WO 1583 Px</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE00/00329</b>	Internationales Anmeldedatum ( <i>Tag/Monat/Jahr</i> ) <b>03/02/2000</b>	Prioritätsdatum ( <i>Tag/Monat/Tag</i> ) <b>15/02/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08L23/16</b>		
Anmelder <b>PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 10 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I    <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III   <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV   <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V    <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI   <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII   <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII   <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>

Datum der Einreichung des Antrags <b>10/07/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>14.05.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Lux, R</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8593
	

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00329

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1,2,6-12                    ursprüngliche Fassung

3,3a,4,5                    eingegangen am                    24/02/2001 mit Schreiben vom            23/02/2001

### Patentansprüche, Nr.:

1-18                        eingegangen am                    24/02/2001 mit Schreiben vom            23/02/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung,                    Seiten:
- Ansprüche,                        Nr.:

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00329

- Zeichnungen, Blatt:
5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).  
*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*
6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche
Erforderliche Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche

**2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

**Zu Punkt V**

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Thermoplastische Zusammensetzungen ("Vulkanisate") bestehend aus den vier Komponenten (A) bis (D) entsprechend dem ergänzten Anspruch 1, sind im Stand der Technik, auch nicht in D1 (EP-A-0 092 318; siehe Ansprüche und Beispiele), vorbeschrieben und somit neu (Art. 33 (2) PCT).

Diese neuen Zusammensetzungen sind kostengünstig (herstellbar ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand) und zeigen geringe Verfärbungsneigung bei Bewitterung, als auch verbesserte mechanische Eigenschaften (siehe Daten in Tabelle 2 auf Seite 12).

Die zitierten Dokumente, individuell oder in beliebiger Kombination betrachtet, liefern keine Hinweise, wie die bekannten Produkte in naheliegenderweise modifiziert werden könnten, um zu den vorteilhaften Eigenschaften der neuen Zusammensetzungen zu gelangen.

Somit beruht der Anmeldungsgegenstand auch auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT).

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 3 -

Die Zugabe von Styrolblockcopolymeren, die ebenfalls zu einer Reduzierung der Härte führt, ist teuer und reduziert zudem die Bewitterungsstabilität.

In der nachfolgend aufgeführten Patentliteratur werden Rezepturen und Verfahrensvarianten vorgestellt, die die Fertigung von thermoplastischen Vulkanisaten erlauben. In der EP-A-0 757 077 ist ein sehr weiches thermoplastisches Vulkanisat (< 60 Shore A, bevorzugt < 45 Shore A) beschrieben. Dieses Vulkanisat besteht aus zwei vulkanisierten Kautschuken EPDM und BR bzw. SBR bzw. CR und einer größeren Menge Prozeßöl. Die vulkanisierten Kautschuke liegen als fein verteilte disperse Phase in der Thermoplastmatrix vor. In WO-A-97/39059 wird ein weiches thermoplastisches Vulkanisat mit teilvernetzter Kautschukphase vorgestellt, welches bevorzugt aus einem thermoplastischen Polyethylen oder Polypropylen (Homo- bzw. Copolymer), einem amorphen Polypropylen und einem EPDM bzw. BR-Kautschuk besteht. Die Zugabe des amorphen Polypropylen findet bevorzugt erst nach der dynamischen Vulkanisation des Kautschuks statt.

(Seite 3a) →

Da die bisher bekannten thermoplastischen Vulkanisate mit den Nachteilen eines höheren verfahrenstechnischen Aufwandes und/oder hohen Kosten verbunden sind, liegt nun der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstigeres, weiches thermoplastisches Vulkanisat zu entwickeln, welches eine geringere Verfärbungsneigung bei Bewitterung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Patentanspruch 1 durch ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, wobei in den Patentansprüchen 2 bis 9 zweckmäßige Werkstoffparameter genannt sind.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand herzustellen.

In diesem Zusammenhang beinhalten die Patentansprüche 10 bis 20 zweckmäßige Verfahrensschritte.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 3a -

Schließlich wird noch auf die EP-A-0 092 318 verwiesen, wobei in dieser Offenlegungsschrift ein Thermoplast-Blend aus einem Polyolefin und einem elastomeren Weichmacher vorgestellt wird. Dabei ist die wesentliche Zielsetzung, hochwertige Polypropylen-Folien auf Polyethylen-Verarbeitungsmaschinen herstellen zu können.

AMENDED SHEET

*THIS PAGE BLANK*

- 4 -

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren zu seiner Herstellung wird nun im folgenden näher beschrieben.

Gemäß Patentanspruch 1 besteht das thermoplastische Vulkanisat aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A);
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzen (E), wobei nun die einzelnen Werkstoffgruppen detaillierter vorgestellt werden.

#### Thermoplastischer Kunststoff (A)

Verwendet werden können hier beliebige thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol, Polyamid, Polyester oder Polypropylen, u.a. in Form von Kunststoffgemischen. Der bevorzugt eingesetzte Kunststoff ist ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren, vorzugsweise wiederum in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.

Der Anteil des thermoplastischen Kunststoffes beträgt 5 bis 20 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

#### Unvernetztes Polyethylen (B)

Das im wesentlichen unvernetzte Polyethylen ist vorzugsweise ein VLDPE (Very Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE (Ultra Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Der Anteil des unvernetzten Polyethylens beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-% bzw. 5 bis 15 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 5 -

### Vulkanisierter Kautschuk (C)

Eingesetzt werden können verschiedene Kautschuktypen, beispielsweise auf Basis Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR) oder eines Etyhlen-Propylen-Dien-Mischpolymerisates (EPDM), wobei auf die Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) zu achten ist, insbesondere in bezug auf die Phaseninversion.

Der eingesetzte Kautschuk ist bevorzugt ein EPDM-Kautschuk. Der dritte Monomer kann Hexadien-1,4, Dicylopentadien oder insbesondere Ethylen-Norbonen sein.

Der mindestens teilvulkanisierte Kautschuk (C) weist zweckmäßigerweise einen Vernetzungsgrad > 90 %, insbesondere > 95 %, auf. Eine Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird in dem Patent US-A-4 311 628 beschrieben.

Der bevorzugte Mengenanteil des Kautschuks beträgt 30 bis 50 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

### Weichmacher (D)

Zum Verstrecken des Kautschuks kann jeder geeignete Weichmacher eingesetzt werden. Zum Verstrecken des EPDM-Kautschuks werden insbesondere paraffinische oder naphthalische Öle verwendet. In diesem Zusammenhang ist das Weichmacheröl zweckmäßigerweise ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Gesamtmasse des Weichmachers. Insbesondere wird jedoch ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl verwendet.

Der Mengenanteil an Weichmacher beträgt bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% bzw. 25 bis 50 Gew.-%, und zwar wiederum bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

## Patentansprüche

~~1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D),~~~~nämlich:~~

- ~~- einem thermoplastischen Kunststoff (A),~~
- ~~- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B),~~
- ~~- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und~~
- ~~- einem Weichmacher (D);~~

*(Seite 13a)*

~~sowie ferner aus üblichen Mischungssingredienzen (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).~~

~~2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:~~

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20	Gew.-%
Polyethylen (B)	25	bis	5	Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50	Gew.-%
Weichmacher (D)	40	bis	25	Gew.-%

~~3. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:~~

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20	Gew.-%
Polyethylen (B)	15	bis	5	Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50	Gew.-%
Weichmacher (D)	50	bis	25	Gew.-%

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 13a -

1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:
  - einem thermoplastischen Kunststoff (A);
  - einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
  - einem Kautschuk (C), der einen Vernetzungsgrad > 90 % aufweist und in bezug auf die Phaseninversion verträglich mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) ist; und
  - einem Weichmacher (D);sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), umfassend wenigstens einen Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem, wobei die Mischung bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile (in Gew.-%) aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5 bis 20
Polyethylen (B)	25 bis 5 oder 15 bis 5
Kautschuk (C)	30 bis 50
Weichmacher (D)	40 bis 25 oder 50 bis 25

AMENDED SHEET

*THIS PAGE BLANK (USP)*

- 14 -

2. 4. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsingredienzen (E) in der 0,02 – 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt sind, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
3. 5. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A) ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren ist, vorzugsweise in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.
4. 6. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylen (B) ein VLDPE mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C ist.
5. 7. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) ein EPDM-Kautschuk ist, wobei der dritte Monomer vorzugsweise ein Ethyldien-Norbonen ist.
6. 8. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) einen Vernetzungsgrad > 90 %, vorzugsweise > 95 % aufweist.
7. 9. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) ein Weichmacheröl, insbesondere ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, vorzugsweise ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl, ist.

AMENDED SHEET

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 15 -

- §. 10.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis <sup>7</sup>~~9~~, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand zunächst mit dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. kein Vernetzungssystem enthalten.
- §. 11.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch <sup>8</sup>~~10~~, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- Einspeisen des unvulkanisierten Kautschuks (C) und der Mischungsingredienzien (E);
  - Aufschmelzen und Dispergieren des Kautschuks (C) sowie der Mischungsingredienzien (E);
  - Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- 10.12.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch <sup>8</sup>~~9~~<sup>10</sup> oder <sup>9</sup>~~11~~, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- 11. 13.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche <sup>8</sup>~~10~~ bis <sup>10</sup>~~12~~, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B) nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders zugegeben wird.

AMENDED SHEET

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 16 -

- 12. 14.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. Vernetzungssystem enthalten.
- 13. 18.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A), das unvernetzte Polyethylen (B), der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- 14. 16.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein unvernetzter Kautschuk (C) verwendet wird, der in einem rieselfähigen Zustand vorliegt, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- 15. 17.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vermischung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem nun der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben wird, verbunden mit folgenden Verfahrensschritten:
- Dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten;
  - Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschnmelze, insbesondere unter Vakuum;
  - Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 17 -

- 16.18.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch <sup>15</sup> ~~17~~, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamten Verfahrensschritte in Verbindung mit der Zugabe des Vernetzeres bzw. des Vernetzungssystems in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt.
- 17.19.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche <sup>8</sup> ~~10~~ bis <sup>16</sup> ~~18~~, insbesondere in Verbindung mit den Ansprüchen <sup>15</sup> ~~17~~ oder <sup>16</sup> ~~18~~, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem verwendet wird, das einerseits den Kautschuk (C) vernetzt, andererseits die Vernetzung des Poyethylens (B) verhindert, vorzugsweise auf Basis eines Phenolharzes, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid.
- 18.20.** Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche <sup>8</sup> ~~10~~ bis <sup>17</sup> ~~19~~, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsherstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß erfolgt.

AMENDED SHEET

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : <b>C08L 23/16, 91/00, 21/00</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/49086</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>24. August 2000 (24.08.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE00/00329</b>		(81) Bestimmungsstaaten: HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>3. Februar 2000 (03.02.00)</b>		
(30) Prioritätsdaten: 199 06 002.9                    15. Februar 1999 (15.02.99)                    DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Hannoversche Strasse 88, D-21079 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): VORTKORT, Jörg [DE/DE]; Wulfsener Strasse 17, D-21442 Toppendorf (DE). GRÄBNER, Friedrich, Wilhelm [DE/DE]; Jahnstrasse 8, D-21435 Stelle (DE). BONTEMPS, Andre [DE/DE]; Tilemannshöhe 14a, D-21079 Hamburg (DE). VOLKMANN, Stefan [DE/DE]; Südstrasse 7, D-29348 Eschede (DE).

(54) Title: THERMOPLASTIC VULCANIZATE AND ITS METHOD OF PRODUCTION

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES VULKANISAT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a thermoplastic vulcanizate comprising four components (A, B, C, D), notably: a thermoplastic (A); a substantially non-cross-linked polyethylene (B); an at least partially vulcanized rubber (C); a softener (D); as well as standard blend ingredients (E). The above mixture contains between 5 and 20 % by weight thermoplastic (A), in relation to the sum of the four components (A, B, C, D). The invention also relates to advantageous material parameters and process steps.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich: einem thermoplastischen Kunststoff (A), einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B), einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und einem Weichmacher (D); sowie ferner aus üblichen Mischungsgredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D). Vorteilhafte Werkstoffparameter wie auch Verfahrensschritte werden vorgestellt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland			<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>ML</b>	Mali	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MN</b>	Mongolei	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MW</b>	Malawi	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>MX</b>	Mexiko		
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CG</b>	Kongo	<b>KR</b>	Kenia	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PL</b>	Polen		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## Thermoplastisches Vulkanisat und Verfahren zur Herstellung

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat.

Thermoplastische Vulkanisate sind ein Blend, bestehend aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem vernetzten Elastomeren. Die Vernetzung des Elastomeren geschieht durch dynamische Vulkanisation. Unter dem Begriff dynamische Vulkanisation versteht man ein Verfahren, bei dem der thermoplastische Kunststoff, der Kautschuk und das Vernetzungssystem mastifiziert werden, während der Kautschuk vernetzt. Beispiele für dynamisch vernetzte thermoplastische Elastomere und das Verfahren der dynamischen Vulkanisation sind in den Patenten US-A-4 130 535 und US-A-4 311 628 beschrieben. In der Offenlegungsschrift DE-A-26 32 654 ist ein Blend aus einem thermoplastischen Polyolefin, einem EPDM-Kautschuk und einem beliebigen aus US-A-3 806 558 bekannten Vernetzungssystem beschrieben. Der Kautschuk ist bis zu einem solchen Ausmaß vulkanisiert, daß er nicht mehr als etwa drei Prozent in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk enthält. Die GB-A-2 007 683 beschreibt ein thermoplastisches Elastomer, beinhaltend ein thermoplastisches kristallines Polyolefinharz und vulkanisiertes EPDM. Die Vernetzung des Kautschuks erfolgt mit einem Phenolharz. Der erzielte Vernetzungsgrad ist größer als 97 %. In WO-A-98/58020 wird ferner ein TPE-Blend auf Basis eines thermoplastischen Olefins, eines EPDM-Kautschuks und eines Ethylen-Octen Copolymeren (EOC) beschrieben. Die in dieser Druckschrift vorgestellten thermoplastischen Vulkanisate werden ohne weichmachende Öle hergestellt. Des Weiteren wird ein neuartiges Vernetzungssystem eingesetzt. Das Vernetzungssystem besteht aus einem Phenolharz und einem Oxid auf Basis Mg, Pb oder Zn. Dieses System führt dabei zu einem teilweisen Vernetzen des EOC. Nachteilig an dem beschriebenen TPE ist die rezepturbedingte hohe Ölquellung. Des Weiteren wird durch ein teilweises Vernetzen des EOC die Fließfähigkeit verschlechtert. Aufgrund des hohen Polymergehaltes ist zudem mit erhöhten Rohstoffkosten zu rechnen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 2 -

In der EP-B-0 107 635 wird darauf verwiesen, daß die bis dahin üblichen Mischverfahren zur Herstellung der dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomere nicht dazu geeignet sind, weiche Mischungen mit guter Extrudierbarkeit herzustellen. Es wird ein Einstufenverfahren im gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder beschrieben, welches bei hohen Schergeschwindigkeiten > 2000s<sup>-1</sup> und einer Verweilzeit < 2 min die Fertigung gut extrudierbarer weicher thermoplastischer Elastomere ermöglicht.

Die Entwicklung und Produktion von kostengünstigen weichen thermoplastischen Vulkanisaten ist für das weitere Vordringen der TPE in Anwendungsgebiet der klassischen Elastomere besonders wichtig. Unter weichen thermoplastischen Vulkanisaten sollen im folgenden Materialien mit einer Härte kleiner 70 Shore A (dieser Wert bezieht sich auf Messungen an extrudierten Flachprofilen) verstanden werden. Da die Ölaufnahme der Kautschukphase begrenzt ist, lassen sich durch die Zugabe von Weichmacherölen minimal Härten von ca. 50 Shore A bei thermoplastischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP erreichen (EP-A-0 757 077). Bereits in diesem Härtebereich führt der zunehmende Ölanteil zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften und zu erhöhten Fogging-Werten. Auch ein Ausschwitzen des Öles an die Formteilloberfläche ist möglich. Folgende Daten sollen hier beispielhaft erwähnt werden. Bezogen auf 100 Teile Kautschuk enthält ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Härte von 50 Shore A ca. 150 bis 200 Teile Öl. Um den verfahrenstechnischen Aufwand beim Einmischen des Weichmacheröles in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen zu halten, werden bevorzugt ölverstreckte EPDM-Kautschuke eingesetzt. Ein Nachteil ist aber auch hierbei, daß die ölverstreckten EPDM-Typen im Verhältnis zu den unverstreckten EPDM-Typen teurer sind. Die am Markt erhältlichen mit 75 bzw. 100 Teilen ölverstreckten EPDM-Typen enthalten zudem aromatenhaltige Weichmacheröle, so daß bei Bewitterung eine Verfärbung eintritt. Besonders problematisch ist daher die Herstellung von hellen, weichen thermoplastischen Vulkanisaten. Bei den am Markt vorhandenen dynamischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP kann die Verfärbung nur durch einen entsprechend großen rohstoffseitigen Aufwand begrenzt, aber nicht komplett unterbunden werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 3 -

Die Zugabe von Styrolblockcopolymeren, die ebenfalls zu einer Reduzierung der Härte führt, ist teuer und reduziert zudem die Bewitterungsstabilität.

In der nachfolgend aufgeführten Patentliteratur werden Rezepturen und Verfahrensvarianten vorgestellt, die die Fertigung von thermoplastischen Vulkanisaten erlauben. In der EP-A-0 757 077 ist ein sehr weiches thermoplastisches Vulkanisat (< 60 Shore A, bevorzugt < 45 Shore A) beschrieben. Dieses Vulkanisat besteht aus zwei vulkanisierten Kautschuken EPDM und BR bzw. SBR bzw. CR und einer größeren Menge Prozeßöl. Die vulkanisierten Kautschuke liegen als fein verteilte disperse Phase in der Thermoplastmatrix vor. In WO-A-97/39059 wird ein weiches thermoplastisches Vulkanisat mit teilvernetzter Kautschukphase vorgestellt, welches bevorzugt aus einem thermoplastischen Polyethylen oder Polypropylen (Homo- bzw. Copolymer), einem amorphen Polypropylen und einem EPDM bzw. BR-Kautschuk besteht. Die Zugabe des amorphen Polypropylen findet bevorzugt erst nach der dynamischen Vulkanisation des Kautschuks statt.

Da die bisher bekannten thermoplastischen Vulkanisate mit den Nachteilen eines höheren verfahrenstechnischen Aufwandes und/oder hohen Kosten verbunden sind, liegt nun der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstigeres, weiches thermoplastisches Vulkanisat zu entwickeln, welches eine geringere Verfärbungsneigung bei Bewitterung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Patentanspruch 1 durch ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, wobei in den Patentansprüchen 2 bis 9 zweckmäßige Werkstoffparameter genannt sind.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand herzustellen.

In die s m Zusammenhang beinhalten die Patentansprüche 10 bis 20 zweckmäßige Verfahrensschritte.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 4 -

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren zu seiner Herstellung wird nun im folgenden näher beschrieben.

Gemäß Patentanspruch 1 besteht das thermoplastische Vulkanisat aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A);
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzen (E), wobei nun die einzelnen Werkstoffgruppen detaillierter vorgestellt werden.

#### Thermoplastischer Kunststoff (A)

Verwendet werden können hier beliebige thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol, Polyamid, Polyester oder Polypropylen, u.a. in Form von Kunststoffgemischen. Der bevorzugt eingesetzte Kunststoff ist ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren, vorzugsweise wiederum in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.

Der Anteil des thermoplastischen Kunststoffes beträgt 5 bis 20 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

#### Unvernetztes Polyethylen (B)

Das im wesentlichen unvernetzte Polyethylen ist vorzugsweise ein VLDPE (Very Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE (Ultra Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Der Anteil des unvernetzten Polyethylens beträgt zumeist 5 bis 25 Gew.-% bzw. 5 bis 15 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 5 -

### Vulkanisierter Kautschuk (C)

Eingesetzt werden können verschiedene Kautschuktypen, beispielsweise auf Basis Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR) oder eines Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisates (EPDM), wobei auf die Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) zu achten ist, insbesondere in bezug auf die Phaseninversion.

Der eingesetzte Kautschuk ist bevorzugt ein EPDM-Kautschuk. Der dritte Monomer kann Hexadien-1,4, Dicylopentadien oder insbesondere Ethylen-Norbonen sein.

Der mindestens teilvulkanisierte Kautschuk (C) weist zweckmäßigerweise einen Vernetzungsgrad > 90 %, insbesondere > 95 %, auf. Eine Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird in dem Patent US-A-4 311 628 beschrieben.

Der bevorzugte Mengenanteil des Kautschuks beträgt 30 bis 50 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

### Weichmacher (D)

Zum Verstrecken des Kautschuks kann jeder geeignete Weichmacher eingesetzt werden. Zum Verstrecken des EPDM-Kautschuks werden insbesondere paraffinische oder naphthalische Öle verwendet. In diesem Zusammenhang ist das Weichmacheröl zweckmäßigerweise ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Gesamtmasse des Weichmachers. Insbesondere wird jedoch ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl verwendet.

Der Mengenanteil an Weichmacher beträgt bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% bzw. 25 bis 50 Gew.-%, und zwar wiederum bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

*THIS PAGE BLANK (USPS)*

Mischungsingredienzien (E)

Ein wesentlicher Bestandteil ist der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem, das zusätzlich Vernetzungshilfsmittel (z.B. Beschleuniger) beinhaltet. Vorzugsweise wird ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem auf Basis eines Phenolharzes verwendet, insbesondere in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid. Damit wird einerseits ein hoher Vernetzungsgrad des Kautschuks (C) erreicht und andererseits eine Vernetzung des Polyethylen (B) verhindert.

Zumeist enthalten die Mischungsingredienzien ferner einen Füllstoff sowie Additive, wobei bezüglich der Additive beispielsweise Alterungsschutzmittel, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbpigmente, Flammenschutzmittel, Fließmittel und/oder Prozeßhilfsmittel zu nennen sind.

Die Mischungsingredienzien sind zweckmäßigerverweise in der 0,02 bis 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Im folgenden werden nun die bevorzugten Verfahrensschritte zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Vulkanisates beschrieben, und zwar in Form der beiden Varianten (u, v).

Variante (u)

- Zunächst werden der noch unvulkanisierte Kautschuk (C) und die Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem in einen kontinuierlich arbeitenden Walzen- oder Schneckenextruder eingegeben. Der unvernetzte Kautschuk liegt dabei in einem rieselfähigen Zustand vor, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- Nun werden der unvulkanisierte Kautschuk (C) sowie die Mischungsingredienzien (E) aufgeschmolzen und dispergiert.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 7 -

- Anschließend erfolgt die Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- Der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) werden dabei bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt.
- Nun erfolgt die Zugabe des Gemisches aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B), wobei die Zugabe dieses Gemisches insbesondere nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt. Dabei tritt ein Aufschmelzen und Dispergieren der Komponenten (A, B) unter Homogenisierung der Schmelze ein.
- Anschließend wird der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben, wobei die dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten, die mindestens  $100\text{ s}^{-1}$ , insbesondere 500 bis  $1500\text{ s}^{-1}$ , betragen, erfolgt. Ferner ist mit diesem Verfahrensschritt ein Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffs schmelze, insbesondere unter Vakuum, und der anschließende Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates verbunden. Der gesamte hier geschilderte Verfahrensschritt erfolgt bevorzugt in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders.
- Abschließend wird üblicherweise das ausgeformte thermoplastische Vulkanisat nach dem Abkühlen granuliert.

#### Variante (v)

Nach einer weiteren Variante wird in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt, jedoch ohne den Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem. Die Einmischung erfolgt auch hier bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 8 -

Hinsichtlich der Zugabe des Vernetzers bzw. des Vernetzungssystems und der dynamischen Vulkanisation und der Folgeschritte wird auf die Beschreibung der Variante (u) verwiesen.

Unabhängig von den beiden Varianten (u, v) erfolgt die Mischungserstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzen (E) im Einstufenprozeß.

Anhand von experimentellen Daten wird nachfolgend das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren beispielsweise beschrieben.

Als Versuchslinie wurde ein Berstorff Doppelschneckenextruder ZE 25 mit einer Länge von 54 D und gleichsinnig drehenden Schnecken eingesetzt. Die maximal mögliche Schneckendrehzahl beträgt  $500 \text{ min}^{-1}$ . Die EPDM-Pellets (A) und die übrigen Mischungsingredienzen (E) einschließlich Zinndichlorid als Beschleuniger, jedoch ohne Vernetzer, werden in die Einzugsöffnung des Extruders dosiert. Nach dem Aufschmelzen der Kautschukphase wird der Weichmacher (D) eingespritzt und im ersten Drittel des Extruders eingemischt. Weiter stromabwärts wird das Gemisch aus Polypropylen (A) und Polyethylen (B) zugeführt. Nach dem Aufschmelzen und Homogenisieren der Kunststoffschmelze wird das Phenolharz zugegeben. Im Rahmen einer verfahrenstechnischen Alternative kann an dieser Stelle auch ein Vernetzungssystem, hier umfassend das Phenolharz und das Zinndichorid, zudosiert werden. In der zweiten Hälfte des Extruders erfolgt die dynamische Vulkanisation der Kautschukphase, das Entgasen der Schmelze und der Druckaufbau zum Ausformen. Der Massestrang wird in einem Wasserbecken abgekühlt und anschließend granuliert.

Das Granulat wurde 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend auf einer Spritzgießmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet.

In der Tabelle 1 sind beispielhaft einige Mischungsrezepturen zusammengestellt. In der Tab. II sind ferner einige Materialdaten der Referenzmischungen und der erfindungsgemäßen Mischungen dargestellt. Für die gemessenen Shore Härten ist zu beachten, daß die an einem spritzgegossenen Prüfkörper ermittelten Härten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

erfahrungsgemäß 3 bis 5 Punkte über den an extrudierten Flachprofilen gemessenen Werten liegen. Die Mischung I stellt die Ausgangsbasis der Untersuchungen dar. Diese mit 100 Teilen paraffinischen Weichmacheröl verstreckte Mischung ohne VLDPE weist eine Härte von 70 Sh A auf. Die Referenzmischungen II und III wurden durch weitere Zugabe des paraffinischen Öles weicher eingestellt. Aufgrund des hohen Ölanteiles mußten diese Mischungen mit einem Zweistufenprozeß hergestellt werden. Die Härte der mit 125 Teilen Öl verstreckten Referenzmischung II beträgt 65 Sh A bzw. 62 Sh A bei der Referenzmischung III mit 150 Teilen Öl. Die erfahrungsgemäßen Mischungen IV und V wurden mit 100 Teilen Öl verstreckt. Bei den erfahrungsgemäßen Mischung IV und V wurde im Vergleich zu den Mischungen I bis III ein Teil des Polypropylens durch VLDPE ersetzt. Gegenüber Mischung I sind die Mischungen IV und V bei gleichem Ölanteil 10 bzw. 13 Sh A weicher. Die Festigkeit der erfahrungsgemäßen Mischung V ist mit dem Wert der härteren Mischung II vergleichbar. Bei Mischung IV wurde der Anteil der thermoplastischen Phase von 50 auf 60 Teile erhöht. Hierdurch konnte die Prozeßsicherheit bei der Herstellung des thermoplastischen Vulkanisates erhöht werden, ohne die Härte der Mischung wesentlich ansteigen zu lassen. Die Härte dieser erfahrungsgemäßen Mischung IV liegt 10 Shore unter der Mischung I. Die Zug- und Druckverformungswerte der erfahrungsgemäßen Mischungen IV und V sind vergleichbar oder besser als bei den Referenzmischungen I bis III.

) Das erfahrungsgemäße thermoplastische Vulkanisat weist eine angenehme gummiähnliche Haptik auf. Die Festigkeiten liegen über dem Niveau gleichharder ausschließlich mit Öl gestreckter thermoplastischer Vulkanisate. Durch die teilweise Substitution des Weichmachers (D) durch unvernetztes Polyethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylensanteils (A) ist es möglich, auch weiche thermoplastische Vulkanisate kostengünstig im Einstufenprozeß auf einem Schnecken- oder Walzensystem herzustellen. Besonders durch den Einsatz eines unverstreckten rieselfähigen EPDM's, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem aromatenfreien Weichmacheröl, lassen sich kostengünstige, weiche, helle, bewitterungsstabile thermoplastische Vulkanisate herstellen.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

- 10 -

Die durchgeföhrten Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß das neuartige thermoplastische Vulkanisat auch erhebliche Vorteile bei der Prozeßsicherheit im Compoundierverfahren bietet.

Die Morphologiemwandlung von der Phase-Phase-Morphologie (unvernetzter Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) in die Teilchen-Matrix-Morphologie (vulkanisierter Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) während der dynamischen Vulkanisation wird durch das Viskositätsverhältnis und das Massenverhältnis der Kautschukphase zur Thermoplastphase bestimmt. Besonders bei den weichen thermoplastischen Vulkanisaten wird die Morphologiemwandlung während der dynamischen Vulkanisation durch den geringen Thermoplastanteil zunehmend schwieriger. Durch die Zugabe von Poylethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylen-Anteils (A) läßt sich ein weicheres thermoplastisches Vulkanisat bei gleichbleibend hoher Prozeßsicherheit herstellen. Da das Polyethylen (B) im wesentlichen unvernetzt vorliegt, weist das erfundungsgemäße thermoplastische Vulkanisat eine gute Fließfähigkeit auf.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 11 -

Tabelle 1

Rezeptur-Nr	I pbw	II pbw	III pbw	IV pbw	V pbw	%
	A	B	C	D	E	
A Polypropylen	50	50	50	35	13,46	30
B VLDPE	-	-	-	25	9,62	20
C EPDM-Kautschuk	100	100	100	100	38,46	100
D Weichmacher	100	125	150	100	38,46	100
Füllstoff u. Additive	36	36	36	36	36	36
E Zinndichlorid	1	1	1	1	1	1
Phenolharz	6	6	6	6	6	6
Summe	293	318	343	303	293	293

pbw = parts by weight

% = Gewichtsprozent

Eingesetzte Rohstoffe:

EPDM-Kautschuke: Royalene IM 7100 / Buna EPG 6470C

Polypropylen: Eltex P HF 100 / Moplen Q 30 P

VLDPE: Clearflex MQFO / Clearflex MPDO

Weichmacher: Tudalen 9246 / Enerpar M 1930

Füllstoff: Barytmehl N 903 / Polestar 200 R

Additive: Irganox 1010 / Irganox 1135 / Tinuvin 770 / Chemasorb 944

Phenolharz: SP 1045

11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 2Kennwerte der Mischungen I - V

Rezeptur-Nr:		I	II	III	IV	V
Härte Shore A	[Skf] [N/mm <sup>2</sup> ]	70 4,3	65 3,3	62 2,8	60 3,4	57 3,2
Reißfestigkeit	[%]	233	229	209	180	196
Reißdehnung	[%]	21	22	21	19	16
DVR (25%/22h/RT)	[%]	33	34	35	37	31
DVR (25%/22h/70°C)	[%]	44	41	44	40	33
DVR (25%/22h/100°C)	[%]	-	23	22	22	18
ZVR (25%/22h/RT)	[%]					

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

**Patentansprüche**

1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:
  - einem thermoplastischen Kunststoff (A),
  - einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B),
  - einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
  - einem Weichmacher (D);sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20	Gew.-%
Polyethylen (B)	25	bis	5	Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50	Gew.-%
Weichmacher (D)	40	bis	25	Gew.-%
3. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20	Gew.-%
Polyethylen (B)	15	bis	5	Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50	Gew.-%
Weichmacher (D)	50	bis	25	Gew.-%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsingredienzien (E) in der 0,02 – 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt sind, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
5. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A) ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren ist, vorzugsweise in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.
6. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylen (B) ein VLDPE mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C ist.
7. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) ein EPDM-Kautschuk ist, wobei der dritte Monomer vorzugsweise ein Ethyldien-Norbonen ist.
8. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) einen Vernetzungsgrad > 90 %, vorzugsweise > 95 %, aufweist.
9. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) ein Weichmacheröl, insbesondere ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, vorzugsweise ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl, ist.

THIS PAGE BLANK (over)

10. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand zunächst mit dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. kein Vernetzungssystem enthalten.
11. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - Einspeisen des unvulkanisierten Kautschuks (C) und der Mischungsingredienzien (E);
  - Aufschmelzen und Dispergieren des Kautschuks (C) sowie der Mischungsingredienzien (E);
  - Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
12. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
13. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B) nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders zugegeben wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

14. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. Vernetzungssystem enthalten.
15. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A), das unvernetzte Polyethylen (B), der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
16. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein unvernetzter Kautschuk (C) verwendet wird, der in einem rieselfähigen Zustand vorliegt, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
17. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vermischung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem nun der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben wird, verbunden mit folgenden Verfahrensschritten:
  - Dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten;
  - Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffsenschmelze, insbesondere unter Vakuum;
  - Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamten Verfahrensschritte in Verbindung mit der Zugabe des Vernetzers bzw. des Vernetzungssystems in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt.
19. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 18, insbesondere in Verbindung mit den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem verwendet wird, das einerseits den Kautschuk (C) vernetzt, andererseits die Vernetzung des Polyethylen (B) verhindert, vorzugsweise auf Basis eines Phenolharzes, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid.
20. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsherstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß erfolgt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)